



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 612 709 A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt : **94400274.0**

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup> : **C07C 17/38, C07C 19/08**

⑯ Date de dépôt : **09.02.94**

⑭ Priorité : **24.02.93 FR 9302119**

⑮ Date de publication de la demande :  
**31.08.94 Bulletin 94/35**

⑯ Etats contractants désignés :  
**BE DE ES FR GB GR IE NL**

⑰ Demandeur : **ELF ATOCHEM S.A.**  
4 & 8, Cours Michelet  
La Défense 10  
F-92800 Puteaux (FR)

⑰ Inventeur : **Lacroix, Eric**  
Le Bourg  
**F-69480 Amberieux d'Azergues (FR)**  
Inventeur : **Lantz, André**  
Domaine de la Hétraie  
**F-69390 Vernaison (FR)**  
Inventeur : **Cheminal, Bernard**  
Les Iris  
11 Chemin de Chauchère  
**F-69510 Soucieu-en-Jarrest (FR)**

⑰ Mandataire : **Leboulenger, Jean et al**  
Elf Atochem S.A.  
Département Propriété Industrielle, Cedex 42 -  
La Défense 10  
**F-92091 Paris la Défense (FR)**

⑲ Purification du pentafluoroethane.

⑳ L'invention concerne la purification du pentafluoroéthane (F125) contenant du chloro-pentafluoroéthane (F115).  
Le mélange F125-F115 à purifier est soumis à une étape de fluoruration pour transformer le F115 en hexafluoroéthane (F116) qu'on sépare ensuite du F125, par exemple par distillation.

EP 0 612 709 A1

La présente invention concerne la purification du pentafluoroéthane (ci-après F125) contenant du chloropentafluoroéthane (F115) et a plus particulièrement pour objet un procédé de purification consistant à soumettre un mélange F125-F115 à des conditions de fluorations telles que le F115 est transformé en hexafluoroéthane (F116).

5 Le F125 est un H.F.C. (HydroFluoroCarbone) qui peut être utilisé comme substitut au F115 (un CFC ou ChloroFluoroCarbone) dans le domaine de la réfrigération basse température.

Les procédés connus pour l'obtention du F125 comprennent entre autres la fluoruration du perchloréthylène ou de ses dérivés fluorés comme le 1,1-difluoro-1,2,2-trichloroéthane (F122), le 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroéthane (F123) et le 1-chloro-1,2,2,2-tétrafluoroéthane (F124), la fluoruration du chlorotrifluoroéthylène (F1113) 10 ou la réduction chimique du F115, notamment l'hydrogénolyse de ce dernier. Dans la majorité des cas, ces voies de synthèse du F125 conduisent soit par formation de sous-produits due aux températures élevées nécessaires à l'obtention de rendements élevés en F125 (cas des réactions de fluoruration), soit en raison de conversions non quantitatives du produit de départ (cas de l'hydrogénolyse du F115), à un F125 brut qui est pollué par des quantités non négligeables (plusieurs centaines de ppm à plusieurs dizaines de pour cent) de F115.

15 Comme indiqué dans le brevet US 5 087 329, la séparation des composés F125 et F115 par distillation est très difficile, voire impossible si l'on souhaite obtenir une teneur très faible en F115.

Or, on s'oriente actuellement vers un F125 commercial de grande pureté dont la teneur en F115 serait de l'ordre d'une centaine de ppm. En raison des difficultés rencontrées pour séparer les composés F125 et F115, 20 l'obtention de teneurs aussi faibles en F115 ne paraît pas accessible avec un train de distillation de taille réaliste. On recherche donc actuellement des procédés de purification du F125 permettant d'accéder à ces teneurs très faibles en F115.

Le procédé de séparation du F125 et du F115 décrit dans le brevet US 5 087 329 précité fait appel à la distillation extractive consistant, avant distillation, à ajouter au mélange F125-F115 un agent d'extraction constitué par un hydrocarbure fluoré en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement hydrogéné et/ou chloré ayant un point d'ébullition compris entre -39°C et +50°C. Comme exemples de tels agents d'extraction, le brevet mentionne le 1,2-dichlorotétrafluoroéthane (F114), le 1,1-dichlorotétrafluoroéthane (F114a), le 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (F113), le 1,1,1-trichlorotrifluoroéthane (F113a), le 2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F124), le 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane (F123), le trichlorofluorométhane (F11) et l'octafluorocyclobutane (F-C318).

30 Dans la demande de brevet EP 508 631 qui décrit la production de composés H.F.C. par réduction chimique en phase liquide de composés chlorés, bromés ou iodés avec un hydrure métallique ou un complexe d'un tel hydrure, il est indiqué que ce procédé peut être intéressant pour purifier certains H.F.C. comme le F125. La purification du F125 n'est pas exemplifiée. Par contre, l'exemple 6 décrit la réduction du F115 par LiAlH<sub>4</sub> dans du diglyme ; le meilleur résultat indique une conversion du F115 en F125 de 60 %.

35 Il a maintenant été trouvé qu'il est possible de fluorer un mélange F125-F115 pour transformer le F115 en F116 avec une bonne conversion, sans pratiquement altérer le F125. Dès lors, une simple distillation du F116 formé permet d'accéder à un F125 contenant seulement quelques centaines de ppm de F115.

La présente invention a donc pour objet un procédé de purification du F125, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre à une fluoruration le mélange F125-F115 à purifier, puis à séparer le F116 formé.

40 Toute méthode de fluoruration connue permettant la conversion du F115 en F116 sans dégrader des quantités trop importantes de F125 peut être mise en oeuvre pour réaliser la première étape du procédé de purification selon l'invention.

La fluoruration du F115 en F116 étant relativement difficile, elle nécessite des moyens de fluoruration sévères. Bien qu'on puisse opérer en phase liquide avec des agents de fluoruration puissants tels que SbF<sub>5</sub>, on préfère 45 mettre en oeuvre une fluoruration catalytique en phase gazeuse avec HF qui présente l'avantage d'être facilement industrialisable et d'être applicable à un procédé continu, sans nécessiter des régénéérations ou des changements de charges catalytiques trop fréquents.

Le catalyseur utilisé pour la fluoruration en phase gazeuse peut être choisi parmi tous les catalyseurs massiques ou supportés, connus de l'homme de l'art pour ce type de fluoruration. A titre non limitatif, on peut mentionner plus particulièrement :

- les catalyseurs à base de chrome, de nickel et/ou de magnésium supportés sur un matériau compatible avec l'acide fluorhydrique tel que, par exemple, le charbon, l'alumine et le trifluorure d'aluminium,
- des catalyseurs massiques tels que l'alumine, les dérivés du chrome, en particulier un oxyde de chrome III, ou des mixtes à base de chrome et d'un autre constituant comme, par exemple, le nickel, le magnésium ou le zinc.

55 Sont plus particulièrement préférés pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention les catalyseurs Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> massiques, les catalyseurs Ni-Cr massiques tels que décrits dans la demande de brevet FR 9115228 dont le contenu est incorporé ici par référence, et les catalyseurs mixtes à base d'oxydes, halogénures et/ou

oxyhalogénures de nickel et de chrome déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorures d'aluminium et d'alumine. Ce dernier type de catalyseur est décrit dans la demande de brevet FR 2 669 022 dont le contenu est incorporé ici par référence.

Pour un catalyseur donné, les conditions opératoires de la fluoruration en phase gazeuse du mélange F125-F115 à purifier dépendent de l'objectif souhaité en F115 résiduel et sont généralement les suivantes :

- a) La température de la réaction est généralement comprise entre 300 et 600°C ; plus elle est élevée, plus grande est la conversion du F115. Cependant, puisque des températures trop élevées peuvent être à l'origine d'une décomposition importante du F125 et peuvent être également préjudiciables à la durée de vie du catalyseur, la gamme des températures préférées est comprise entre 350 et 550°C, et plus particulièrement entre 380 et 480°C.
- b) Le temps de contact, calculé comme étant le temps de passage des gaz (dans les conditions réactionnelles) à travers le volume de catalyseur en vrac, est compris entre 3 et 300 secondes, et plus particulièrement, entre 15 et 200 secondes. Là aussi, il doit être ajusté en fonction de l'objectif en F115 résiduel recherché. Une augmentation de ce temps de contact abaisse les concentrations en F115 résiduel, mais en contrepartie les volumes de F125 traités sont plus faibles et généralement les réactions parasites de dégradation du F125 sont légèrement augmentées. A la différence de la température, ce paramètre influe peu sur la désactivation du catalyseur; par conséquent, la marge de manœuvre sur ce paramètre est plus importante et une optimisation de ce temps de contact permet d'aboutir au meilleur compromis entre teneur en F115 résiduel et productivité de l'installation.
- c) Le débit d'HF -exprimé pour des raisons pratiques par le rapport molaire HF/organiques (F125 + F115)- dépend de la proportion de F115 dans le brut à traiter. Ce rapport molaire influe sur le produit final purifié (teneur en F115), mais également sur la stabilité du F125 et indirectement sur la durée de vie du catalyseur. Il peut être compris entre 0,05 et 20. Un bon compromis entre une conversion du F115 élevée et des quantités raisonnables d'HF n'ayant pas réagi, réduit cette fourchette aux valeurs 0,5 à 10. Préférentiellement on utilisera un rapport molaire compris entre 0,6 et 5.
- d) Dans des conditions opératoires susceptibles d'encrasser le catalyseur [faible rapport molaire, températures élevées (>500°C)], il peut être judicieux d'introduire avec les réactifs, de l'oxygène à faible teneur. Cette teneur peut varier selon les conditions opératoires entre 0,02 et 5 % par rapport aux réactifs organiques (pourcentage molaire). Cet oxydant a pour but de réagir avec les "lourds" qui sont à l'origine de l'encrassement du catalyseur.
- e) La réaction de fluoruration selon l'invention peut être menée à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure à cette dernière. Pour des raisons pratiques, on opérera généralement dans une zone allant de 0 à 25 bars relatifs.
- f) Les matériaux utilisés pour la construction de l'installation doivent être compatibles avec la présence d'hydracides tels que HCl et HF; ils peuvent être choisis en "Hastelloy" ou en "Inconel" qui sont résistants aux milieux corrosifs contenant ces hydracides.
- g) Selon l'objectif recherché, notamment pour atteindre des teneurs en F115 de l'ordre de la centaine de ppm, il peut s'avérer utile d'utiliser plusieurs réacteurs en série.

Après l'étape de fluoruration, le F116 formé et les éventuels sous-produits (trifluorométhane, CO, CO<sub>2</sub>) peuvent être facilement séparés du F125, par exemple par simple distillation puisque leurs points d'ébullition sont très éloignés de celui du F125.

Bien que le procédé selon l'invention puisse être appliqué à des mélanges F125-F115 contenant des teneurs élevées en F115 (par exemple jusqu'à 30 %), il est plus particulièrement destiné à la purification d'un F125 brut dont la teneur molaire en F115 n'excède pas 10 %. Par ailleurs, ce F125 brut à purifier peut également contenir, en faibles proportions, des sous-produits résultant de sa synthèse (F123, F124, F143a, F134a, HCl, ...).

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention permet d'obtenir du F125 commercial de très grande pureté avec une teneur résiduelle en F115 abaissée, dans certains cas, jusqu'à la centaine de ppm. La fluoruration en phase gazeuse permet d'obtenir ce degré de pureté en utilisant des installations industrielles fonctionnant en continu; cependant, dans certains cas, des variantes telles que des fluorurations en phase liquide peuvent s'avérer mieux adaptées à ce problème de purification du F125.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

#### EXEMPLE 1

##### **1A - PREPARATION ET ACTIVATION DU CATALYSEUR**

Dans un évaporateur rotatif, on place 250 ml d'un support contenant en poids 73 % de fluorure d'aluminium

et 27 % d'alumine, obtenu dans une étape précédente par fluoruration d'alumine GRACE HSA en lit fluidisé vers 300°C à l'aide d'air et d'acide fluorhydrique (concentration volumique de 5 à 10 % de cet acide dans l'air). L'alumine GRACE HSA de départ présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- forme : billes de 1-2 mm de diamètre
- 5 - surface BET: 220m<sup>2</sup>/g
- volume poreux : 1,2 cm<sup>3</sup>/g (pour les rayons de pores compris entre 4 nm et 63 µm)
- teneur en sodium : 600 ppm

On prépare par ailleurs deux solutions aqueuses séparées :

(a) solution chromique contenant :

- 10 - anhydride chromique : 57 g
- eau : 41 g

(b) Solution méthanolique contenant :

- méthanol : 81 g
- eau : 18g

15 Le mélange de ces deux solutions est ensuite introduit, à température ambiante sous pression atmosphérique et en 45 minutes environ, sur le support en agitation. Le catalyseur est alors séché sous courant d'azote, en lit fluidisé, vers 110°C pendant 4 heures.

On charge 100 ml (95 g) de catalyseur sec dans un réacteur tubulaire en INCONEL de diamètre intérieur 27 mm et l'on monte la température à 120°C sous courant d'azote, à pression atmosphérique. On maintient 20 ce traitement pendant une dizaine d'heures puis on remplace progressivement l'azote par de l'acide fluorhydrique en veillant à ce que l'augmentation de température n'excède pas 95°C et, lorsque l'on atteint un ratio molaire HF/N<sub>2</sub> de 50/50, on élève la température à 300°C.

Après disparition des pics d'exothermie, on monte la température à 350°C sous courant d'acide fluorhydrique pur (1 mole/heure) pendant 6 heures.

25 Le catalyseur est finalement balayé sous courant d'azote avant de démarrer le test catalytique. Les caractéristiques du catalyseur A ainsi séché et activé sont les suivantes:

- composition chimique (pondérale)
- . fluor : 52,0 %
- . aluminium : 22,0 %
- 30 . chrome : 14,9%
- . oxygène : 11,1 % (complément à 100)
- propriétés physiques :
- . surface BET : 22,7 m<sup>2</sup>/g
- . volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63 µm : 0,38 cm<sup>3</sup>/g
- 35 . surface des pores de rayon supérieur à 4 nm : 21,9 m<sup>2</sup>/g

#### **1B - FLUORATION DU F115 DANS UN MELANGE F125-F115**

Les performances du catalyseur A dans la fluoruration du F115 présent dans un F125 brut ont été testées 40 à pression atmosphérique, sans addition d'oxygène, dans les conditions opératoires et avec les résultats rassemblés dans le tableau 1 suivant.

Le F125 brut de départ est pur à 98,35 % (% molaire), les impuretés majoritaires étant le F115 (1,54 %) et le F124 (550 ppm).

45

50

55

TABLEAU 1

	TEST N°	11	12	13	
5	<b>Conditions opératoires :</b>				
	- Température (°C)	450	450	500	
10	- Rapport molaire HF/F115+F125	1	1,1	0,9	
	- Temps de contact (s)	18,3	33,4	16,9	
	- Age du catalyseur (h)	23	47	67	
15	<b>Résultats:</b>				
	- Taux de transformation global du F115	56,5	72,7	59,1	
	- Sélectivité en F116 (%)	~ 100	~ 100	~ 100	
	- Taux de transformation global du F125 (%)	0,14	0,16	0,3	
20	- Teneur en F115 dans le F125 purifié (% molaire)	0,67	0,42	0,63	

Les sous-produits formés et identifiés, après neutralisation des acides (HF et HCl) par lavage, sont le F23 ( $CF_3H$ ) et du  $CO/CO_2$ .

25 **EXEMPLE 2**

On prépare un catalyseur B à base de nickel et de chrome déposés sur  $AlF_3$ . On opère comme à l'exemple 1A, mais en utilisant les deux solutions aqueuses suivantes :

(a) solution chromique additionnée de chlorure de nickel contenant :

30 - anhydride chromique : 12,5 g  
 - chlorure de nickel hexahydraté : 29 g  
 - eau : 42 g

(b) Solution méthanolique contenant :

35 - méthanol : 18 g  
 - eau : 33g

Après séchage et activation, les caractéristiques du catalyseur B sont les suivantes :

- composition chimique (pondérale)

40 . fluor : 64,4 %  
 . aluminium : 27,2 %  
 . nickel : 3,8 %  
 . chrome : 3,3 %  
 . oxygène : 1,3 % (complément à 100)

- propriétés physiques :

45 . surface BET : 35,4  $m^2/g$   
 . volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63  $\mu m$  : 0,47  $cm^3/g$   
 . surface des pores de rayon supérieur à 4 nm : 32,8  $m^2/g$

Le tableau 2 suivant rassemble les conditions opératoires et les résultats obtenus avec ce catalyseur B dans la fluoration, à pression atmosphérique, du F115 contenu dans le même F125 brut qu'à l'exemple 1B.

TABLEAU 2

	TEST N°	21	22	23	
5	<b>Conditions opératoires :</b>				
10	- Température (°C)	450	450	500	
15	- Rapport molaire HF/F115+F125	0,9	1	1	
20	- Temps de contact (s)	19,9	35,5	18,1	
	- Age du catalyseur (h)	24	48	72	
25	<b>Résultats :</b>				
30	- Taux de transformation global du F115 (%)	64,3	80,5	39,6	
35	- Sélectivité en F116 (%)	95	94	98	
40	- Taux de transformation global du F125 (%)	< 0,1	< 0,1	0,2	
45	- Teneur en F115 dans le F125 purifié (% molaire)	0,55	0,3	0,93	

Comme à l'exemple 1A, les sous-produits formés et identifiés après lavage, sont le F23 ( $CF_3H$ ) et du  $CO/CO_2$ .

### EXEMPLE 3

On prépare un catalyseur C selon l'invention dont les teneurs en chrome et en nickel sont sensiblement le double de celles du catalyseur B. On opère comme à l'exemple 1A, mais en utilisant les deux solutions aqueuses suivantes :

(a) solution chromique additionnée de chlorure de nickel contenant :

- anhydride chromique : 25 g
- chlorure de nickel hexahydraté : 58 g
- eau : 40 g

(b) Solution méthanolique contenant :

- méthanol : 35 g
- eau : 30 g

Après séchage et activation, les caractéristiques du catalyseur C sont les suivantes :

- composition chimique (pondérale)

- . fluor : 58,5 %
- . aluminium : 25,1 %
- . nickel : 6,8 %
- . chrome : 5,6 %

- propriétés physiques :

- . surface BET : 15,1  $m^2/g$
- . volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63  $\mu m$  : 0,382  $cm^3/g$
- . surface des pores de rayon supérieur à 4 nm : 18  $m^2/g$

Le tableau 3 suivant rassemble les conditions opératoires et les résultats obtenus avec ce catalyseur C dans la fluoration, à pression atmosphérique, du même F125 brut qu'à l'exemple 1B.

TABLEAU 3

TEST N°	31	32	33	34	35
<b>Conditions opératoires :</b>					
- Température (°C)	450	450	450	450	450
- Rapport molaire HF/F115+F125	1	1,1	1,2	0,8	0,6
- Temps de contact (s)	25	101	103	100	107
- Âge du catalyseur (h)	24	48	94	118	190
<b>Résultats :</b>					
- Taux de transformation global du F115 (%)	87	98,2	99,4	97,7	96,8
- Sélectivité en F116 (%)	~ 100	~ 100	~ 100	~ 100	~ 100
- Taux de transformation global du F125 (%)	< 0,1	0,2	0,2	0,25	0,4
- Teneur molaire en F115 dans le F125 purifié	0,2 %	270 ppm	100 ppm	350 ppm	600 ppm

Les sous-produits formés et identifiés après lavage sont les mêmes qu'aux exemples 1 et 2.

#### EXEMPLE 4

On utilise un catalyseur massique à base d'oxyde de chrome activé de la façon suivante:

On charge 100 ml (134 g) d'oxyde de chrome III dans un réacteur tubulaire en INCONEL de diamètre intérieur 27 mm et l'on monte la température à 120°C sous courant d'azote, à pression atmosphérique. On maintient ce traitement pendant une dizaine d'heures puis on remplace progressivement l'azote par de l'acide fluorhydrique en veillant à ce que l'augmentation de température n'excède pas 95°C et, lorsque l'on atteint un ratio molaire HF/N<sub>2</sub> de 50/50, on élève la température à 300°C.

Après disparition des pics d'exothermie, on monte la température à 350°C sous courant d'acide fluorhydrique pur (1 mole/heure) pendant 15 heures.

Le catalyseur est finalement balayé sous courant d'azote avant de démarrer le test catalytique. Les caractéristiques du catalyseur D ainsi séché et activé sont les suivantes:

- composition chimique (pondérale)
  - . fluor : 26,9%
  - . chrome : 53,3 %
  - . oxygène : 19,8 % (complément à 100)
- propriétés physiques :
  - . surface BET : 101 m<sup>2</sup>/g
  - . volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63 µm : 0,13 cm<sup>3</sup>/g
  - . surface des pores de rayon supérieur à 4 nm : 35,9 m<sup>2</sup>/g

Le tableau 4 suivant rassemble les conditions opératoires et les résultats obtenus avec ce catalyseur D dans la fluoration, à pression atmosphérique, du F115 contenu dans le même F125 brut qu'à l'exemple 1B.

50

55

TABLEAU 4

	TEST N°	41	42	43	
5	<b>Conditions opératoires :</b>				
10	- Température (°C)	450	450	400	
15	- Rapport molaire HF/F115+F125	1	1	1	
20	- Temps de contact (s)	24	100	95	
	- Age du catalyseur (h)	19	41	108	
	<b>Résultats :</b>				
25	- Taux de transformation global du F115 (%)	90,3	100	91,6	
30	- Sélectivité en F116 (%)	~ 100	~ 100	~ 100	
35	- Taux de transformation global du F125 (%)	1,3	2,5	1	
40	- Teneur en F115 dans le F125 purifié (% molaire)	0,15	traces	0,13	

## Revendications

1. Procédé de purification d'un pentafluoroéthane brut contenant du chloropentafluoroéthane, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre le pentafluoroéthane brut à une fluoruration catalytique pour transformer le chloropentafluoroéthane en hexafluoroéthane, puis à séparer l'hexafluoroéthane formé.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'hexafluoroéthane formé est séparé par distillation.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la fluoruration est effectuée en phase gazeuse au moyen d'acide fluorhydrique.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la fluoruration est réalisée à une température comprise entre 300 et 600°C, de préférence entre 350 et 550°C, et plus particulièrement entre 380 et 480°C.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel le temps de contact est compris entre 3 et 300 secondes, de préférence entre 15 et 200 secondes.
6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel le rapport molaire HF/pentafluoroéthane + chloropentafluoroéthane est compris entre 0,05 et 20, de préférence entre 0,5 et 10, et plus particulièrement entre 0,6 et 5.
7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, dans lequel la fluoruration est effectuée à une pression allant de 0 à 25 bars relatifs, de préférence à la pression atmosphérique.
8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7, dans lequel la fluoruration est effectuée en présence d'oxygène.
9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, dans lequel on utilise un catalyseur mixte à base d'oxydes, halogénures et/ou oxyhalogénures de nickel et de chrome déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.
10. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, dans lequel on utilise un catalyseur massique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou Ni-Cr.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS									
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CLS)						
D, A	US-A-5 087 329 (VINCI M. FELIX) * le document en entier *	1-10	C07C17/38 C07C19/08						
D, A	EP-A-0 508 631 (ICI) * revendications; exemple 6 *	1-10							
A	FR-A-2 381 006 (ICI) * revendications; exemple 5 *	1-10							
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS)									
C07C									
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>18 Mai 1994</td> <td>Zervas, B</td> </tr> </table>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	18 Mai 1994	Zervas, B
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	18 Mai 1994	Zervas, B							
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrêté-plus technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant							

The specific conditions which can be used for practicing the invention depend upon a number of parameters such as the diameter of the distillation column, feed points, number of separation stages in the column, among others. The operating pressure of the distillation system may range from about 15 to 350 psia, 5 normally about 50 to 300 psia. Typically, an increase in the extractant feed rate relative to the crude HCl feed rate causes an increase in the purity of the separated HCl. Normally, increasing the reflux ratio results in an increased HCl product purity; but generally the reflux ratio ranges between 1/1 to 10/1, normally 2/1 to 10 3/1. The temperature of the condenser, which is located adjacent to the top of the column, is normally sufficient to substantially fully condense the HCl and optional trace quantities of halocarbon that are exiting from the top of the extractive distillation column, or is that temperature required to achieve the desired reflux ratio by partial condensation.

While the above description places particular emphasis on using 15 extractive distillation agents, certain aspects of the invention relate to azeotropic or azeotrope-like compositions. The formation of an azeotropic or near azeotrope mixture between HFC-125 and CFC-115 was indicated by the vapor-liquid equilibrium (VLE) pinch point that was disclosed in commonly assigned U.S. Patent No. 5,087,329; the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference. 20 Although best results are obtained herein by using process parameters that minimize formation of azeotropic or azeotrope-like mixtures, such mixtures can be used to purify an admixture comprising HCl and one or more halocarbons. For example, a conventional distillation column could be operated at conditions that cause formation of an azeotropic or azeotrope-like mixture that is withdrawn as an 25 overhead product. The withdrawn azeotrope mixture can be condensed by using conventional means and, if desired, the components can be separated by using the inventive process described herein. The non-azeotropic components would be removed as bottoms from the column.

PTx measurements for the HFC-125 and CFC-115 system were 30 obtained at 10°C and NRTL parameters were calculated. The vapor pressure of the PTx cell is plotted in Figure 5 as a function of composition. Using these parameters, calculations indicated the presence of a HFC-125 and CFC-115 azeotrope at relatively low temperatures. The results of these calculations at -50°C are shown in Fig. 6, which indicates an azeotropic composition of about 88 mole % HFC-125 and 35 12 mole % CFC-115 having a pressure of about 13.5 psia. Without wishing to be bound by any theory or explanation, it is believed that by using a relatively low

temperature, an azeotropic or azeotrope-like mixture can be formed between HFC-125 and CFC-115, e.g., an azeotropic mixture consisting essentially of about 90 to 95 mole % HFC-125 and 5 to 10 mole % CFC-115 when at a temperature of about -40 to -60°C and a pressure of about 10 to 15 psia. The formation of such a mixture may 5 permit distilling an HFC-125 and CFC-115 mixture, and removing CFC-115 as an HFC-125/CFC-115 azeotrope. By removing CFC-115 as an azeotropic or azeotrope-like mixture, a very high purity HFC-125 may be produced, e.g., HFC-125 having less than 100 ppm by weight residual CFC-115.

In some cases, a mixture of CFC-115 and HCl may exhibit azeotropic or 10 azeotrope-like behavior, e.g., temperature/pressure/composition regions at which a vapor-liquid equilibrium (VLE) pinch occurs. For example, a mixture consisting essentially of about 96 mole % HCl and about 4 mole % CFC-115 is azeotropic at a temperature of about -30°C and a pressure of about 159 psia.

An azeotropic or azeotrope-like mixture may be formed between a 15 mixture consisting essentially of about 0.1 to about 5.0 mole % CFC-115 and about 95 to about 99.9 mole % HCl when at a temperature of about 25 to -50°C and a pressure of about 75 to about 700 psia. Such a mixture may have a higher vapor pressure than either pure HCl or pure CFC-115. The formation of this azeotropic or azeotrope-like mixture may permit distilling a CFC-115 and HCl mixture, and 20 removing CFC-115 as an CFC-115/HCl azeotrope. By removing CFC-115 as an azeotropic or azeotrope-like mixture, a very high purity HCl may be produced, e.g., 99.99 % by weight pure HCl.

Further, an azeotropic or azeotrope-like composition may be formed 25 between a mixture consisting essentially of about 33 to about 37 mole % CFC-13 and about 63 to about 67 mole % HCl when at a temperature of about 0 to -50°C and a pressure of about 90 to about 500 psia. Such a mixture may have a higher vapor pressure than either pure HCl or pure CFC-13. The formation of such an azeotropic or azeotrope-like mixture may permit distilling a CFC-13 and HCl mixture, and removing CFC-13 as an CFC-13/HCl azeotrope. By removing CFC-13 30 as an azeotropic or azeotrope-like mixture, a very high purity HCl may be produced, e.g., 99.99 % by weight pure HCl.

Another azeotropic or azeotrope-like composition may be formed 35 between a mixture consisting essentially of about 43 to about 47 mole % HFC-23 and about 53 to about 57 mole % HCl when at a temperature of about 0 to -50°C and a pressure of about 90 to about 500 psia. Such a mixture has a higher vapor pressure than either pure HCl or pure HFC-23. The formation of such an azeotrope

## 13

may permit distilling a HFC-23 and HCl mixture, and removing HFC-23 as an HFC-23/HCl azeotropic or azeotrope-like mixture. By removing HFC-23 as an azeotropic or azeotrope-like mixture, a very high purity HCl may be produced, e.g., 99.99 % by weight pure HCl.

5 In addition, the invention may be effective at removing other impurities from HCl. For example, impurities that have a relatively low boiling point, e.g., a boiling point at atmospheric pressure greater than about -100°C, can be removed from the HCl.

Referring now to the Figure, Fig. 1 schematically illustrates a system  
10 which can be used for operating the inventive extractive distillation process. A first mixture containing HCl and at least one halocarbon is supplied via conduit 1 to extraction column 2. At least one liquid extractive agent is supplied via conduit 3 to the extraction column 2, and introduced into column 3 at a location above the mixture 1. A second mixture comprising extractive agent, halocarbons from the first  
15 mixture, and trace amounts of HCl is removed from the column 3, and transported to steam heated reboiler 4. In some cases, the reboiler 4 is attached to the extractive column 2. The second mixture is supplied via conduit 5 to a feed tank 6. Supplemental liquid extractive agent is also supplied to feed tank 6 via conduit 7 thereby forming a third mixture or extraction agent recycle. A pump 8 transports  
20 the third mixture to a stripping column 9. Stripping column 9 separates the extractive agent from non-extractive agents. Extractive agent is removed from column 9 and supplied to a second steam heated reboiler 10. In some cases, the reboiler 10 is attached to column 9. Pump 11 transports the extractive agent from the reboiler 10 through a cold water chiller 12, and then to chiller 13. If necessary,  
25 excess quantities of extraction agent can be purged prior to reaching chiller 12. Typically, chiller 13 is operated at a temperature of about -25°C. After exiting chiller 13, the extraction agent is supplied via conduit 3 into extraction column 2.

The non-extractive agents or halocarbons exit from the top of stripping column 9 as an off gas, and are introduced into condenser 14, which is  
30 typically operated at a temperature of about -25°C. While under reflux conditions, pump 15 returns a portion of the halocarbon to the stripping column 9. The remaining portion of the halocarbon exits the system via conduit 16.

An off gas is also removed from extraction column 2, with the exception that the off gas from column 2 contains anhydrous HCl product which is  
35 substantially free from halocarbons of the first mixture. The HCl product is transported via conduit 17 to condenser 18. Condenser 18 is typically operated at a

temperature of about -25°C. While under reflux conditions, pump 19 returns a portion of the HCl product to extraction column 2. The substantially anhydrous HCl products exits the system via conduit 20.

When an azeotrope is used for separating the first mixture, the 5 column 2 is operated at conditions that cause formation of the desired azeotropic or azeotrope-like composition. The composition is condensed by using condenser 18. The non-azeotrope components of the first mixture exit column 2 via conduit 5.

The following Examples are provided to illustrate certain aspects of the present invention. Parts per million (ppm) concentrations are by weight unless 10 otherwise specified. The following Examples employ the NRTL interaction parameters identified above. In all of the following Examples, the distillation column has 52 stages, and is operated at a pressure of about 265 psia. All Examples are based on an HCl feed stream containing about 5000 lb/hr of HCl. The HCl stream to be purified is introduced onto distillation column stage 40, and the 15 extractant, if used, is fed onto column stage 5. The condenser is designated as stage 1. In each Example, the column distillate rate is adjusted to achieve a quantity of about 5 lb/hr of HCl in the column tails stream, i.e., the liquid exiting the bottom of the column. The Tables illustrate the resulting purity of the HCl stream for a particular reflux ratio. The extractive agent, its feed rate, and the composition of 20 the HCl feed stream to be purified can also be varied for tailoring the process to accommodate the purity of product HCl desired.

#### EXAMPLE 1A

In this comparative example, no extractive distillation agent is used.

25 A first feed stream of impure HCl (Mixture #1) contains 5,000 lb/hr of HCl, 10,000 lb/hr of HF, 5,000 lb/hr of HCFC-123, 5,000 lb/hr of HCFC-124 and 5,000 lb/hr of HFC-125. The amount of HFC-125 in the distilled HCl stream in parts per million (ppm) opposite the reflux ratio is tabulated generally in Table III below.